

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-165924

(P2003-165924A)

(43)公開日 平成15年6月10日(2003.6.10)

(51)Int.Cl'	識別記号	F I	テマコト(参考)
C 09 C 1/00		C 09 C 1/00	4 C 0 8 3
A 61 K 7/00		A 61 K 7/00	B 4 F 1 0 0
B 32 B 7/02	103	B 32 B 7/02	103 4 J 0 0 2
C 08 K 9/02		C 08 K 9/02	4 J 0 3 7
C 08 L 101/00		C 08 L 101/00	4 J 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数14 OL (全10頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-364209(P2001-364209)

(71)出願人 000004008

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号

(22)出願日 平成13年11月29日(2001.11.29)

(72)発明者 猪野 寿一

大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号

日本板硝子株式会社内

(72)発明者 福地 英俊

大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号

日本板硝子株式会社内

(74)代理人 100069084

弁理士 大野 精市

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光輝性顔料、ならびにそれを用いた塗料、樹脂組成物、インキ組成物、人造大理石成型品、塗被紙および化粧料

(57)【要約】

【課題】 樹脂組成物または塗料などに配合された場合でも、視認性が高く、かつ、耐候性も高い光輝性顔料を提供する。さらには、この光輝性顔料を配合することにより、高い意匠性を長期間維持できる塗料、樹脂組成物、インキ組成物、人造大理石成型品、塗被紙および化粧料を提供する。

【解決手段】 無機酸化物または無機水酸化物中に蓄光材料または蛍光材料を含有する層と、二酸化チタンを主成分とする層とを積層した光輝性顔料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機酸化物または無機水酸化物中に蓄光材料または蛍光材料を含有する層と、二酸化チタンを主成分とする層とを積層した光輝性顔料。

【請求項2】 上記蓄光材料または蛍光材料を含有する層は、二酸化チタンを主成分とする層の外側に存在する請求項1に記載の光輝性顔料。

【請求項3】 上記蓄光材料または蛍光材料を含有する層は、二酸化チタンを主成分とする層の内側に存在する請求項1に記載の光輝性顔料。

【請求項4】 上記蓄光材料または蛍光材料を含有する層が、透明で、かつ、基盤的機能を果たす請求項3に記載の光輝性顔料。

【請求項5】 上記無機酸化物は、二酸化ケイ素もしくは酸化アルミニウムを主成分とするもの、またはアルミニケイ酸塩である請求項1～4のいずれか1項に記載の光輝性顔料。

【請求項6】 上記無機水酸化物は、水酸化アルミニウムを主成分とするものである請求項1～4のいずれか1項に記載の光輝性顔料。

【請求項7】 蓄光材料または蛍光材料を含有する二酸化チタンを主成分とする層を備える光輝性顔料。

【請求項8】 上記二酸化チタンを主成分とする層の厚さが1～200nmである請求項1～6のいずれか1項に記載の光輝性顔料。

【請求項9】 請求項1～8のいずれか1項に記載の光輝性顔料を用いた塗料。

【請求項10】 請求項1～8のいずれか1項に記載の光輝性顔料を用いた樹脂組成物。

【請求項11】 請求項1～8のいずれか1項に記載の光輝性顔料を用いたインキ組成物。

【請求項12】 請求項1～8のいずれか1項に記載の光輝性顔料を用いた人造大理石成型品。

【請求項13】 請求項1～8のいずれか1項に記載の光輝性顔料を用いた塗被紙。

【請求項14】 請求項1～8のいずれか1項に記載の光輝性顔料を用いた化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、リン光および/または蛍光を発する材料を用いた光輝感の高い顔料に関する。さらには、この光輝性顔料を利用した塗料、樹脂組成物、インキ組成物、人造大理石成型品、塗被紙および化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から光輝性顔料として、フレーク状のアルミニウム粉末、グラファイト片粒子、ガラスフレーク、銀を被覆したガラスフレーク、二酸化チタンもしくは酸化鉄などの金属酸化物で被覆した雲母片粒子または α -酸化鉄結晶粒子を主成分とする酸化鉄粒子などが

知られている。これらの光輝性顔料は、その表面で反射した光によってキラキラと輝き、塗料であればそれを使用した塗装面に、インキであればそれを使用した描線もしくは印刷面に、または樹脂組成物であればそれを用いた樹脂成形物の表面に、それら素地の色調と相俟つて変化に富み美粧性に優れた独特な外観を与える。そのため、光輝性顔料は、自動車、オートバイ、OA機器、携帯電話、家庭電化製品、各種印刷物または筆記用具類など幅広い用途で利用されている。

【0003】また、蓄光材料や蛍光材料も様々な用途で利用されている。たとえば、夜光標識、スイッチ・コンセント、携常用電灯、暗室用品、階段スベリ止め、手すり、巾木、タイル、床面、壁面標示、蓄光標識、誘導標識、避難用具、非常持出、消火器、消火栓、火災報知機、救命器具、排煙装置もしくは階段階数標示などの各種表示、灰皿、ライター、シガレットケース、ネックレス、イヤリング、テーブルクロス、のれん、ランプシェード、タイル、壁紙もしくは繊維などの装飾品類、玩具、釣具、文房具、おまけ品または漁具などを例示できる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの光輝性顔料、蓄光材料または蛍光材料は、単独で用いられることが多く、個々の粒子自体の意匠性や視認性がはつきりしない場合が多い。たとえば、特開2001-158867号公報には、プラスチック材料もしくは塗料の中に、光輝性顔料、蓄光材料および蛍光材料を混ぜ合わせて、それらの意匠性を高めること、ならびにインキ組成物中に光輝性顔料と共に蓄光材料または蛍光材料を配合することが示されている。このように樹脂組成物や塗料の中に光輝性顔料と蛍光材料または蓄光材料とを混ぜて使用した場合、光輝性顔料と蓄光材料または蛍光材料との間にプラスチック材料もしくは塗料が存在するため、これらは看者に焦点のずれたイメージしか与えられない。また、特開平11-130992号公報には、蓄光材料を屈折率の高いガラスピースや樹脂ピースと組み合わせて、再帰反射を利用して、その視認性を向上させる技術が掲載されている。しかし、再帰反射を利用する場合は、視認性の向上する方向が特定方向に限られ、またガラスピースの意匠性を向上させることもできない。さらに、ガラスフレークに銀メッキを施したものであって、その表面に染料を含有する二酸化ケイ素被膜を備えた光輝性顔料も提案されている（機能材料 Vol.12, No.7, 第32頁）。しかし、金属被覆膜上に蓄光材料または蛍光材料を配置した場合、下地の金属色によって蓄光材料または蛍光材料本来の色調が損なわれる。たとえば、銀を被覆したガラスフレークは黄色みを帯びているため、蓄光材料または蛍光材料を白色紙上に塗布した場合と比較すると、それらの視認性は著しく低下する。

【0005】また、蓄光材料または蛍光材料は一般に耐

水性や耐候性が低いため、これらを配合したプラスチック材料や塗料は、その機能を長期間安定して発揮することができない。

【0006】この発明は、これらの問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、樹脂組成物または塗料などに配合された場合でも、視認性が高く、かつ、耐候性も高い光輝性顔料を提供することにある。さらには、この光輝性顔料を配合することにより、高い意匠性を長期間維持できる塗料、樹脂組成物、インキ組成物、人造大理石成型品、塗被紙および化粧料を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、請求項1に記載の発明の光輝性顔料は、無機酸化物または無機水酸化物中に蓄光材料または蛍光材料を含有する層と、二酸化チタンを主成分とする層とを積層したものである。

【0008】請求項2に記載の発明の光輝性顔料は、請求項1に記載の発明において、蓄光材料または蛍光材料を含有する層が、二酸化チタンを主成分とする層の外側に存在するものである。

【0009】請求項3に記載の発明の光輝性顔料は、請求項1に記載の発明において、蓄光材料または蛍光材料を含有する層が、二酸化チタンを主成分とする層の内側に存在するものである。

【0010】請求項4に記載の発明の光輝性顔料は、請求項3に記載の発明において、蓄光材料または蛍光材料を含有する層が、透明で、かつ、基盤的機能を果たすものである。

【0011】請求項5に記載の発明の光輝性顔料は、請求項1～4のいずれか1項に記載の発明において、無機酸化物が二酸化ケイ素もしくは酸化アルミニウムを主成分とするもの、またはアルミノケイ酸塩であるものである。

【0012】請求項6に記載の発明の光輝性顔料は、請求項1～4のいずれか1項において、無機水酸化物が水酸化アルミニウムを主成分とするものである。

【0013】請求項7に記載の発明の光輝性顔料は、蓄光材料または蛍光材料を含有する二酸化チタンを主成分とする層を備えるものである。

【0014】請求項8に記載の発明の光輝性顔料は、請求項1～6のいずれか1項において、二酸化チタンを主成分とする層の厚さが1～200nmのものである。

【0015】請求項9に記載の発明の塗料は、請求項1～8のいずれか1項に記載の光輝性顔料を用いたものである。

【0016】請求項10に記載の発明の樹脂組成物は、請求項1～8のいずれか1項に記載の光輝性顔料を用いたものである。

【0017】請求項11に記載の発明のインキ組成物

は、請求項1～8のいずれか1項に記載の光輝性顔料を用いたものである。

【0018】請求項12に記載の発明の人造大理石成型品は、請求項1～8のいずれか1項に記載の光輝性顔料を用いたものである。

【0019】請求項13に記載の発明の塗被紙は、請求項1～8のいずれか1項に記載の光輝性顔料を用いたものである。

【0020】請求項14に記載の発明の化粧料は、請求項1～8のいずれか1項に記載の光輝性顔料を用いたものである。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、この発明の好ましい実施の形態について、詳細に説明する。

【0022】この発明の光輝性顔料は、無機酸化物または無機水酸化物中に蓄光材料または蛍光材料を含有する層（以下、この層を「蓄光層」と称す）と、二酸化チタンを主成分とする層（以下、この層を「チタニア層」と称す）とを積層したものであって、チタニア層が透明であることから、蓄光材料または蛍光材料の発色が損なわれることなく、高い光輝感を呈するものである。

【0023】蓄光材料としては、硫酸カルシウム蛍光体（母体結晶がCaSで付活剤がBi）、硫酸亜鉛蛍光体（母体結晶がZnSで付活剤がCu 根本特殊化学株式会社製「GSS」）、アルミニ酸ストロンチウムもしくはアルミニ酸カルシウムを母体結晶とし、Eu、Dy、Ndなどを付活剤とする蛍光体（根本特殊化学株式会社製「N夜光（ルミノーバ）」G-300シリーズ、BG-300シリーズ、V-300シリーズ 日亜化学工業株式会社製「ULTRA GLOW シリーズ」NP-2810、NP-2820、NP-2830 株式会社リード製「リーブライト」B、YG）、母体結晶がCaSrSで付活剤がBiの蛍光体または母体結晶がCaSで付活剤がEuもしくはTmの蛍光体などが挙げられる。一方、蛍光材料としては、Rhodamine B、Rhodamine 6G、Rhodamine S、Eosine、Basic yellow HG、Brilliant sulfoflavine FF、ThioflavineまたはFluoresceinなどが例示される。

【0024】蓄光材料または蛍光材料は、無機酸化物または無機水酸化物中に包含される。なお、蓄光材料または蛍光材料の一部が蓄光層から露出していても、その層から容易に剥離しなければ、包含されているといえる。また、蓄光層には、蓄光材料と蓄光材料が同時に包含されていてもよい。このように蓄光材料または蛍光材料が無機酸化物または無機水酸化物中に包含されることにより、光輝性顔料自身がリン光または蛍光を発することになるので、その輪郭が鮮明になり、従来のような焦点のずれたイメージを払拭できる。

【0025】無機酸化物としては、その種類をとくに限定されるものではなく、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化ビスマス、酸化ジルコニウム、

酸化ニオブまたは酸化タンタルを主成分とするもの、あるいはアルミニケイ酸塩などが例示される。これらの中でも、二酸化ケイ素または酸化アルミニウムを主成分とするもの、あるいはアルミニケイ酸塩は、透明性が高く、蓄光材料または蛍光材料からの発光を減衰も変色もさせないので好適である。一方、無機水酸化物としては、水酸化アルミニウムが好適である。これらの無機酸化物または無機水酸化物は、薄膜材料として従来から利用されており、薄膜成形技術が確立されているため、化学的耐久性やコスト面でも優れる。

【0026】チタニア層は、透明であるため、従来の光輝性顔料のように、金属薄膜の反射色によって蓄光材料または蛍光材料からの発色を害する事がない。ここで、「二酸化チタンを主成分とする」とは、組成成分含有率で二酸化チタンが50重量%以上を占め、かつ、透明性を失っていない状態を指す。具体的には、可視光透過率が90%以上であれば、透明性は失われていないとする。

【0027】蛍光層とチタニア層との屈折率の差は、0.6以上であることが好ましく、さらには0.8以上であることが好適である。これらの層が接する界面においては、屈折率の差が大きいほど反射を生じ易いことから、この屈折率の差が0.6以上あれば、光輝性顔料に蓄光材料または蛍光材料の発光と共に前記界面における反射光による光輝感をも加えることができる。たとえば、二酸化チタンの屈折率は、アナーチ型で2.55程度、ルチル型で2.70程度であり、二酸化ケイ素の屈折率は1.45程度である。したがって、ルチル型のチタニア層と二酸化ケイ素の蛍光層とを積層することが好ましい。

【0028】チタニア層は、その厚さを調整することにより、干渉作用による種々の反射色を呈するようになる。この干渉色と蓄光材料または蛍光材料の発光とを組み合わせることにより、従来にない外観を呈する光輝性顔料が得られる。チタニア層の厚さは、干渉色を呈し、かつ、耐候性を必要充分に高めることのできる範囲である1~800nmが好ましく、さらには5~100nmが好適である。

【0029】この光輝性顔料は、蛍光層とチタニア層とが積層するものであるが、その構造は様々な形態をとりうる。たとえば、蛍光層またはチタニア層以外に基盤的機能を果たす部材（以下、「基材」と称す）があり、その表面を蛍光層とチタニア層とで被覆した構造、あるいは基材を用いず、蛍光層またはチタニア層の一方が基盤的機能を果たし、その表面を他方の層で被覆した構造である。また、これらの構造において、蛍光層がチタニア層を覆う場合、チタニア層が蛍光層を覆う場合、ならびに蛍光層とチタニア層とが交互に複数回積層するなどの形態もとりうる。これらいずれの形態であっても、蛍光層とチタニア層とを組み合わせることにより、上記

の効果が発揮される。しかしながら、蛍光層よりもチタニア層の方が化学的安定性に優れることから、光輝性顔料の耐候性を重視する場合は、チタニア層が蛍光層を覆う構造が好適である。

【0030】ところで、光輝性顔料は、蛍光層を備えず、チタニア層に蓄光材料または蛍光材料を含有する構造であってもよい。この構造の場合、光輝性顔料の耐候性はやや低下するが、使用期間が短い用途であれば十分実用に耐えられる。また、蓄光材料または蛍光材料を取り込みつつチタニア膜が成形されるので、光輝性顔料の製造コストを引き下げることができる。この構造であっても、蓄光材料または蛍光材料は光輝性顔料自体に含まれることになるので、光輝性顔料の光輝感を向上させることができる。蓄光材料または蛍光材料を含有するチタニア層は、蓄光材料または蛍光材料の存在下で、後述する公知のチタニア層の成形方法を実施することにより得られる。

【0031】基材を使用する場合、蓄光材料または蛍光材料の発色を害さないように、基材は透明であることが好ましい。そこで、ガラス、シリカ(SiO₂)または酸化アルミニウムなどからなる基材を使用することが好ましい。基材の形状は、利用用途によって適宜選択する必要があり、鱗片状、粒子状（球状）またはブロック状などが例示される。たとえば、光輝性顔料を塗料材料として使用する場合、塗装膜表面が平滑となるように、基材には薄さが求められるので、鱗片状とくに表面が平滑なガラスレークが好適である。

【0032】また、個々の光輝性顔料の輝度を高めるには、表面が平滑で、かつ、表面積の大きい基材を用いることが有効である。たとえば、ガラスフレークであれば、平均厚さ0.1~7μm、平均粒径5~250μmのものが好ましい。また、そのアスペクト比（平均粒径/平均厚さ）は、少なくとも10以上、さらには15以上であることが好適である。平均粒径が250μmを超える場合は、塗料調製工程中に基材が割れ易くなり、一方5μm未満になると、輝度の低下が著しくなる。また、平均厚さが0.1μm未満の場合は破碎され易く、一方7μmを超えると、塗装膜において単位面積当たりの光輝性顔料の粒子数が少なくなり、その光輝感が不足し、外観不良が生じ易い。ガラスフレークのさらに好ましい形状は、平均厚さ0.5~3.0μm、平均粒径1.5~70μmである。

【0033】蓄光材料または蛍光材料は、小さい方が好ましく、平均粒径10nm~1μmであることが好ましい。10nm未満の場合は、蓄光材料または蛍光材料の耐久性が極端に悪くなり、1μm以上であると蓄光材料または蛍光材料による散乱が大きくなり、白濁して見えるため、光輝性顔料の意匠性が低下するおそれがある。なお、蓄光材料または蛍光材料とが上記範囲より大きい場合は、クラッシャー、振動ミル、ボールミルまたはジ

エットミルなどを用いて粉碎して使用することが好ましい。

【0034】蛍光層における蓄光材料または蛍光材料の含有率は、無機酸化物または無機水酸化物に対して0.01~80重量%であることが好ましい。0.01重量%未満の場合は、リン光または螢光が弱く殆ど観測できない。一方、80重量%を越えると、蓄光材料または蛍光材料を支える無機酸化物または無機水酸化物が少なくなり、螢光層が薄膜形状に成形され難くなる。

【0035】螢光層は、10nm~10μmであることが望ましい。10nm未満の場合は、蓄光材料または蛍光材料が不足し、リン光または螢光が弱く、光輝性顔料の輝度が不足し易い。一方、10μmを越えると、螢光層による光の吸収が無視できなくなり、また光輝性顔料が厚くなりすぎて、塗料に使用された場合に塗膜面に凹凸が形成される。

【0036】基材がなく、螢光層またはチタニア層の一方が基盤的機能を果たし、その表面を他方の層で覆う構造である光輝性顔料においては、基盤的機能を果たす層の形状は、上記ガラスフレークの形状と同じであることが好ましい。とくに、螢光層を基盤的機能を果たす層として使用することが好ましく、この場合の蓄光材料または蛍光材料の含有率は、0.1~50重量%であることが好ましい。

【0037】螢光層を成形する方法は、とくに限定されるものではないが、蓄光材料または螢光材料を取り込みながら層状に成形する方法が好ましい。たとえば、蓄光材料または螢光材料の存在下で、金属塩から酸化物を基材表面に析出させる方法(LPD法)、ゾルゲル法またはCVD法などが挙げられる。

【0038】また、無機酸化物としてシリカを用いた螢光層の成形方法として、つぎの方法が挙げられる。ケイ酸ナトリウム(水ガラス)に蓄光材料または螢光材料を混合し、この溶液に酸性溶液を添加した後、アルカリ環境下でケイ酸ナトリウムの加水分解により螢光層を成形する方法(金属塩法)、あるいはテトラアルコキシシランと水を混合した溶液に蓄光材料または螢光材料を混合・攪拌し、アルカリ性溶液を添加して、テトラアルコキシシランの加水分解により光層を成形する方法(ゾルゲル法)、あるいはシリコンアルコキシドを蓄光材料または螢光材料と共にアルコール溶媒中に添加・混合し、加水分解・縮合させて螢光層を成形する方法(ゾルゲル法)、あるいは特開平3-66764号公報に示されたように、蓄光材料または螢光材料をケイフッ化水素酸溶液中に懸濁させ、ホウ酸やアルミニウムを添加したり温度を上昇させたりして平衡をずらし螢光層を成形する方法(LPD法)などである。なお、酸化アルミニウム、アルミノケイ酸塩または水酸化アルミニウムなどを主成分とする螢光層の成形においても、同様の方法を用いることができる。

【0039】チタニア層の成形方法もとくに限定されるものではなく、公知の薄膜成形方法を利用することができます。たとえば、スパッタリング法、メッキ法、あるいは米国特許第5753371号または特開2001-31421公報に記載の溶液中から直接ルチル型のチタニア膜を析出させる方法などが挙げられる。

【0040】基材を使用せず、螢光層またはチタニア層の一方に基盤的機能を発揮させる場合、この層の製造方法には、上述の各製造方法をそのまま利用することができる。ただし、その層が基盤的機能を必要十分に発揮するには、上記ガラスフレークの厚さと同等程度の厚さが必要である。

【0041】光輝性顔料は、従来の顔料と同様に、塗料、樹脂組成物、インキ組成物、人造大理石成型品、塗被紙または化粧料などの各種用途に利用できる。光輝性顔料を塗料に利用する場合、母材樹脂には、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、フッ素樹脂、ポリエステルーウレタン硬化系樹脂、エポキシ-ポリエステル硬化系樹脂、アクリル-ポリエステル系樹脂、アクリル-ウレタン硬化系樹脂、アクリル-メラミン硬化系樹脂、ポリエステル-メラミン硬化系樹脂などの熱硬化性樹脂、あるいはポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、石油樹脂、熱可塑性ポリエスチル樹脂、熱可塑性フッ素樹脂などの熱可塑性樹脂を使用することが好ましい。また、硬化剤には、ポリイソシアネート、アミン、ポリアミド、多塩基酸、酸無水物、ポリスルフィド、三フッ化硼素酸、酸ジヒドロジド、イミダゾールなどを使用することが好ましい。塗料における光輝性顔料の含有率は、乾燥硬化後の塗装膜において、0.1~30重量%となるように調整することが好ましい。より好ましい含有率は、1~20重量%である。光輝性顔料の含有率が0.1重量%よりも少ない場合は、塗装膜に十分な光輝性がなく、一方30重量%よりも多いと、含有率の割には光輝性の向上が小さくなり、却って素地の色調を損なってしまうおそれがある。この光輝性顔料であれば、素地の色調を損なうことがないので、あらゆる色の塗料に利用することができる。たとえば、赤、青、緑または黒などの原色に加え、色調の調整が困難なバヌカルーなどにも使用できる。

【0042】この光輝性顔料を樹脂組成物中に利用する場合、母材樹脂には、上記の各種熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂を使用することが好ましい。とくに、熱可塑性樹脂を使用すれば、射出成形が可能となるため、複雑な形状の成型品を得ることができる。とくにガラスフレークを基材とする光輝性顔料であれば、マイカのような劈開性がないので、射出成形においても一定の粒径を維持できる。

【0043】この光輝性顔料をインキ組成物に利用する場合、平均厚さ0.2~2μm、平均粒径120μm以

下のものを利用するが好ましい。平均厚さが $2\mu\text{m}$ 以上では、筆跡の外観について光輝性顔料が飛び出したり、滑らかさが損なわれる。また、平均粒径が $120\mu\text{m}$ を越える場合も筆跡の滑らかさが損なわれる。

【0044】光輝性顔料をインキ組成物に利用する場合、インキ組成物には、各種ボールペンまたはサインペンなどの筆記具用インキ、ならびにグラビアインキまたはオフセットインキなどの印刷インキがあるが、この光輝性顔料は、いずれのインキ組成物にも利用することができる。筆記具用インキに含まれるビヒクルの例としては、アクリル樹脂、スチレンーアクリル共重合体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸塩、アクリル酢酸ビニル共重合体およびザンサンガムなどの微生物産性多糖類もしくはグアーガムなどの水溶性植物性多糖類などと、水、アルコール、炭化水素もしくはエステルなどの溶剤とからなるものが挙げられる。グラビアインキにおけるビヒクルの例としては、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン、ライムロジン、ロジンエスエル、マレイン酸樹脂、ポリアミド樹脂、ビニル樹脂、ニトロセルロース、酢酸セルロース、エチルセルロース、塩化ゴム、環化ゴム、エチレンー酢酸ビニル共重合樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ギルソナイト、ダンマルもしくはセラックなどの樹脂混合物、上記樹脂の混合物、上記樹脂を水溶化した水溶性樹脂または水性エマルション樹脂と、炭化水素、アルコール、エーテル、エステルまたは水などの溶剤とからなるものが挙げられる。

【0045】オフセットインキにおけるビヒクルの例としては、ロジン変性フェノール樹脂、石油樹脂、アルキド樹脂またはこれらの乾性変性樹脂などの樹脂と、アマニ油、桐油または大豆油などの植物油と、n-パラフィン、イソパラフィン、アロマテック、ナフテン、 α -オレフィンまたは水などの溶剤とからなるものが挙げられる。なお、上記の各種ビヒクル成分には、染料、顔料、各種界面活性剤、潤滑剤、消泡剤またはレベリング剤などの慣用の添加剤を適宜選択して配合してもよい。

【0046】この光輝性顔料を人造大理石成型品に利用する場合、最表層に透明ゲルコート層、その内部に光輝性顔料を含む中間層、その中間層の下に骨材を含む人造大理石層の3層構造とすることが好ましい。この3層構成であれば、最表層が透明ゲルコート層であるため、その内部が外観に反映され、中間層の発する強い反射光と人造大理石層の模様とが相まって、独特な光輝感を有する大理石調の外観が形成される。

【0047】透明ゲルコート層の厚さは、奥行き感と可視光透過率の低減とを勘案して、 $0.3\sim0.7\text{mm}$ とすることが好ましい。透明ゲルコート層の成分は、とくに限定されないが、取り扱い易さや加工成形性の高さから熱硬化性樹脂が好ましい。具体的には、不飽和ポリエ

ステル樹脂、ビニルエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂またはこれらの混合物もしくは変性物（たとえば、不飽和ポリエステル樹脂の末端基をアクリル系に変えた変性物など）などが挙げられる。とくに、不飽和ポリエステル樹脂は、透明性が高く、安価で入手し易いので好ましい。

【0048】中間層は、大理石調の外観に独特の光輝感を与えるためのものであり、人造大理石層の模様を覆い隠すものであってはならない。そのため、少なくとも可視光透過性を備える必要がある。ただし、その主成分に最表層の透明ゲルコートと同一のものを使用する必要はない。なお、外観が損なわれない限り、透明ゲルコート層と人造大理石層との間に、上記中間層以外の層をさらに設けてもよい。具体的には、可視光透過性の高い色付きフィルムを配置することにより、人造大理石成型品の色調を簡便に調整することができる。

【0049】中間層は、厚さが $0.05\sim1\text{mm}$ の範囲が好ましく、その構成成分として可視光透過性の高い熱硬化性樹脂が好適である。また、光輝性顔料の他に、硬化剤や促進剤を配合してもよく、必要に応じて増粘剤、搖変剤、消泡剤または特性向上剤が添加してもよい。

【0050】人造大理石層は、厚さ $3\sim25\text{mm}$ が好ましく、その主成分は熱硬化性樹脂であり、その他の成分として骨材、促進剤および／または硬化剤を含有する。この熱硬化性樹脂には、上記透明ゲルコート層の熱硬化性樹脂を利用できる。たとえば、不飽和ポリエステル樹脂である。骨材としては、ガラスフリット、寒水石、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウムまたはシリカ粉体などの無機材料、あるいは熱可塑性ポリエステル樹脂などの有機材料を利用できる。さらに、必要に応じて強化材としてガラス繊維を添加してもよい。

【0051】中間層における光輝性顔料の配合率が過度に低い場合は、光輝感と奥行き感が得られ難くなり、一方過度に高いとコスト面および物性面などで問題が生じる。そこで、中間層における光輝性顔料の配合率は、熱硬化性樹脂 100 重量部に対し $0.01\sim10$ 重量部が好ましい。

【0052】人造大理石成型品に利用する光輝性顔料の形状は、ガラスフレークを基材とする場合、平均厚さ $0.5\sim30\mu\text{m}$ 、平均粒径 $0.01\sim2\text{mm}$ が好ましい。平均粒径が 2mm を越える場合は、中間層の成形加工過程において割れが生じ易くなり、一方 0.01mm 未満になると、光輝感の低下が著しくなる。また、平均厚さが $0.5\mu\text{m}$ 未満のものは破碎され易く、一方 $30\mu\text{m}$ を越えると中間層における蓄光、螢光を有する光輝性顔料の粒子数が少なく光輝感が乏しくなり、外観不良が生じ易くなる。

【0053】光輝性顔料を塗被紙に利用する場合、まずステアリン酸、ラウリル酸のアルカリ塩、共重合ラテックスもしくは澱粉などからなる接着剤、界面活性剤およ

び水などの溶媒に、必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐水化剤、防腐防黴剤、殺菌剤、消泡剤、香料および／または染料を配合して溶液を作成し、つづいてこの溶液をブレードコーナー、エアナイフコーナー、ロールコーナー、カーテンコーナー、バーコーナー、グラビアコーナーまたはサイズプレスコーナーなどの塗被装置を用いて原紙上の片面または両面に単層または二層以上塗被することで、光輝感の高い塗被紙が得られる。

【0054】光輝性顔料を化粧料に利用する場合、光輝性顔料の含有率は1～100重量%であることが好ましい。含有率が1重量%未満の場合は、光輝感が十分に向うしない。一方、100重量%であっても、肌上では人脂などが存在するため、これらと結合し化粧料として機能しうる。

【0055】この化粧料には、フェーシャル化粧料、メキキャップ化粧料またはヘア化粧料など種々の化粧料が含まれる。これらの中でも、とくにファンデーション、粉白粉、アイシャドー、ブラッシャー、化粧下地、ネイルエナメル、アイライナー、マスカラ、口紅またはファンシーパウダーなどのメキキャップ化粧料への利用に適している。これらの化粧料では、ラメ感を呈するものが近年流行しているからである。

【0056】また、化粧料の使用態様に応じて、光輝性顔料に疎水化処理を施してもよい。疎水化処理の方法としては、第一にメチルハイドロジエンポリシロキサン、高粘度シリコーンオイルおよびシリコーン樹脂などのシリコーン化合物による処理方法、第二にアニオン活性剤、カチオン活性剤などの界面活性剤による処理方法、第三にナイロン、ポリメチルメタクリレート、ポリエレン、テフロン（登録商標）、ポリアミノ酸などの高分子化合物による処理方法、第四にパーフルオロ基含有化合物、レシチン、コラーゲン、金属石鹼、親油性ワックス、多価アルコール部分エステルまたは完全エステルなどによる処理方法、第五にこれらを複合した処理方法が挙げられる。ただし、粉末の疎水化処理に適用できる方法であれば、上記の以外の方法であっても利用することができる。

【0057】この化粧料には、通常化粧料に用いられる他の材料を必要に応じて適宜配合することができる。たとえば、タルク、カオリソ、セリサイト、白雲母、金雲母、紅雲母、黒雲母、リチア雲母、バーミキュライト、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、珪ソウ土、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸バリウム、硫酸バリウム、ケイ酸ストロンチウム、タンクステン酸金属塩、シリカ、ヒドロキシアバタイト、ゼオライト、塗化ホウ素、セラミックスパウダーなどの無機粉末、ナイロンパウダー、ポリエチレンパウダー、ポリスチレンパウダー、ベンゾグアナミンパウダー、ポリ四フッ化エチレンパウダー、ジスチレンベンゼンポリマー、エポキシパウダー、アクリルパ

ウダー、微結晶性セルロースなどの有機粉末、酸化チタン、酸化亜鉛などの無機白色顔料、酸化鉄（ベンガラ）、チタン酸鉄などの無機赤色系顔料、 γ 酸化鉄などの無機褐色系顔料、黄酸化鉄、黄土などの無機黄色系顔料、黒酸化鉄、カーボンブラックなどの無機黒色系顔料、マンゴバイオレット、コバルトバイオレットなどの無機紫色系顔料、酸化クロム、水酸化クロム、チタン酸コバルトなどの無機緑色系顔料、群青、紺青などの無機青色系顔料、酸化チタン被膜雲母、酸化チタン被膜オキシ塩化ビスマス、オキシ塩化ビスマス、酸化チタン被膜タルク、魚鱗箔、着色酸化チタン被膜雲母などのパール顔料、アルミニウムパウダー、カッパーパウダーなどの金属粉末顔料、赤色201号、赤色202号、赤色204号、赤色205号、赤色220号、赤色226号、赤色228号、赤色405号、橙色203号、橙色204号、黄色205号、黄色401号および青色404号などの有機顔料、赤色3号、赤色104号、赤色106号、赤色227号、赤色230号、赤色401号、赤色505号、橙色205号、黄色4号、黄色5号、黄色202号、黄色203号、緑色3号および青色1号のジルコニウム、バリウムまたはアルミニウムレーキなどの有機顔料、クロロフィル、 β -カロチンなどの天然色素、スクワラン、流動パラフィン、ワセリン、マイクロクリスタリンワックス、オケゾライト、セレシン、ミリストン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、イソステアリン酸、セチルアルコール、ヘキサデシルアルコール、オレイルアルコール、2-エチルヘキサン酸セチル、パルミチン酸2-エチルヘキシル、ミリストン酸2-オクチルドデシル、ジ-2-エチルヘキサン酸ネオペンチルグリコール、トリ-2-エチルヘキサン酸グリセロール、オレイン酸-2-オクチルドデシル、ミリストン酸イソプロピル、トリイソステアリン酸グリセロール、トリヤシ油脂肪酸グリセロール、オリーブ油、アボガド油、ミツロウ、ミリストン酸ミリストチル、ミンク油、ラノリンなどの各種炭化水素、シリコーン油、高級脂肪酸、油脂類のエステル類、高級アルコール、ロウなどの油性成分、アセトン、トルエン、酢酸ブチル、酢酸エステルなどの有機溶剤、アルキド樹脂、尿素樹脂などの樹脂、カンファ、クエン酸アセチルトリプチルなどの可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、界面活性剤、保湿剤、香料、水、アルコール、増粘剤などが挙げられる。

【0058】この化粧料の形態は、とくに限定されるものではなく、粉末状、ケーキ状、ペンシル状、スティック状、軟膏状、液状、乳液状またはクリーム状など種々の形態でよい。

【0059】以上のように、この光輝性顔料は、蛍光層を構造の一部として取り込んでいるので、蓄光材料によるリン光または蛍光材料による蛍光により、高い光輝感を呈する。また、透明なチタニア層を備えることから、

リン光または蛍光による発色が害されることなく、優れてクリアな色になる。とくに、チタニア層は、化学的安定性が高いことから、チタニア層が蛍光層を被覆する構造であれば、光輝性顔料の耐久性および耐候性が向上し、高い光輝感とクリアな発色が長期間維持されることになる。さらに、この光輝性顔料を利用した塗料、樹脂組成物、インキ組成物、人造大理石成型品、塗被紙または化粧料は、光輝性顔料がクリアな色で強く輝くので、意匠性が高まり、かつ、視認性も上昇する。このような特性を利用して、この樹脂組成物をOA機器、家電製品、自動車用部品または食品・化粧品・医薬品の包装容器などに利用してもよい。また、その視認性の高さを活かして、道路標識、ヘルメットまたは海上に設置されるブイなどに利用してもよい。

【0060】

【実施例】以下、実施例によりこの発明をより具体的に説明するが、この発明の要旨を越えない限り、以下の実施例に限定するものではない。

【0061】(実施例1) 水900m^lにシリコンテトラメトキシド490m^l、エタノール307m^l、2-プロパノール307m^l、60重量%硝酸6.2m^lを添加し、35°Cで約70時間養生してシリカフレーク作製用塗布液を作製した。この塗布液中のシリカ濃度は約100g/lであった。つぎに、蓄光材料として根本特殊化学株式会社製「GSS-F」を、ビーズミルを用いて1μm程度に粉碎した。この蓄光材料25gを前記シリカフレーク作製用塗布液に加え、ホモジナイザー(Omnipac製)を用いて6,000~9,000r.p.mで10分間攪拌して分散液を作製した。この分散液に、表面を研磨して平滑にした厚さ0.5mmのステンレス板を浸漬し、約30cm/minの速度で引き上げた。ステンレス板上の分散液の塗布厚さは、約10μmであった。これを100°Cで乾燥させてシリカゲル膜とし、ステンレス板から剥離させた後1,000°Cで3時間焼結して、平均粒径約100μmの焼結フィルムを得た。この焼結フレークをジェットミルで粉碎、分級して、平均粒径約10μmのシリカフレークすなわち蛍光層を作製した。走査型電子顕微鏡でこのシリカフレークを観察したところ、その表面は非常に平滑であり、厚さが約0.6μmであることが判った。このシリカフレークを太陽光に当てた後、暗室に移したところ、目視でシリカフレーク全体から均一にリン光が出ていることが確認された。

【0062】さらに、このシリカフレークの全面に以下の手順でルチル型のチタニア層を成形した。まず、イオン交換水10Lに塩化第一スズ・二水和物1.6gを溶かし、これに希塩酸を加えてpH2.0~2.5に調整した。この溶液に、前記シリカフレーク1kgを攪拌しながらに加え、10分後に済過した。つぎに、イオン交換水10Lにヘキサクロ白金酸・六水和物0.15gを溶かし、この溶液に前記済過したシリカフレークを攪

拌しつつ投入し、10分後に済過した。つづいて、イオン交換水10Lに塩酸溶液(35重量%)0.32Lを加え、pH約0.7の塩酸酸性溶液を製造した。この溶液に上記前処理を施したシリカフレーク1kgを攪拌しつつ投入し、溶液温度を75°Cまで昇温した。さらに、四塩化チタン(TiCl₄)溶液をTi換算で0.2g/minの割合で溶液中に添加し、pHが変わらないよう水酸化ナトリウムを同時に加え、中和反応により二酸化チタン(TiO₂)またはその水和物をシリカフレーク上に析出させる方法で4時間処理した。その後、チタニア層が形成されたシリカフレークを済過し、100°Cで4時間乾燥させ、目的とする蓄光材料を含有する光輝性顔料を得た。この光輝性顔料は、電子顕微鏡観察により、シリカフレーク上に100nmのチタニア層が形成されていることが確認された。また、光輝性顔料をX線回折装置(島津製作所社製 XD-D1)を用いて測定したところ、その表面に存在するチタニア層はルチル型であることが確認された。

【0063】この光輝性顔料1gをアクリル樹脂(日本ペイント社製 アクリルオートクリアースパー)49g(固体分重量)にペイントシェーカーを用いて十分に攪拌しつつ混合し、この混合液を9ミルのアプリケーターを用いて隠蔽測定紙上に塗布して塗装膜を成形した。塗装膜を常温で放置して完全に乾燥させた後、この塗装膜の意匠性を5人の官能試験員に評価させた。官能試験は、日中の太陽光の下で行い、塗装膜中の光輝性顔料の発光に光輝感あるか否か、またその色がクリアか否かを評価した。5人の官能試験員の総合評価結果を下記「表1」に示す。下記比較例1の塗装膜を基準として、目視にて意匠性を評価した。

【0064】(実施例2) 実施例1において、蓄光材料の代わりに蛍光材料Rhodamine Bを0.1g使用した以外は同様にして、塗装膜を成形し、評価した。

【0065】(実施例3) テトラエトキシシラン15m^l、エチルアルコール300m^lおよび純水60m^lを混合し、さらに蛍光材料Rhodamine Bを0.3g添加して、蛍光層用の溶液を作製した。基材としてガラスフレーク(日本板硝子社製 平均厚さ1μm平均粒径80μm)50gを用い、これを前記溶液中に添加して攪拌機で攪拌した。その後、濃度25重量%の水酸化アンモニウム溶液14m^lを添加し、2~3時間攪拌しつつ脱水縮合反応を進行させた。ついで済過および水洗を数回繰り返し、100°Cで10時間熱処理を行って、膜厚200nmの蛍光層を備えたガラスフレークを得た。さらに、実施例1と同様にして、ルチル型のチタニア層を成形し、光輝性顔料を作製した。この光輝性顔料は、全体から均一に蛍光が出ていることが目視で観察された。つづいて、実施例1と同様の手段により、塗装膜を成形し、評価した。

【0066】(実施例4) 実施例3において、ガラスフレー

ークの代わりにチタニア層を備えたガラスフレーク（日本板硝子社製 メタシャインRCFSX-1020RS）を用い、その表面に同様の蛍光層（膜厚200nm）を成形した。この蛍光層の表面にチタニア層を設けることなく、光輝性顔料とした。この光輝性顔料は、全体から均一に蛍光が出ていることが目視で観察された。つづいて、実施例1と同様の手段により、塗装膜を成形し、評価した。

【0067】（比較例1）実施例1において、光輝性顔料の代わりに、蓄光材料（根本特殊化学株式会社製 GSS-F）とチタニア層を備えるガラスフレーク（日本板硝子社製 メタシャインRCFSX-1020RS）とを重量比50:50で単純に混合したものを使用した。それ以外は同様にして、塗装膜を成形し、評価した。

【0068】（比較例2）比較例1において、蓄光材料の代わりに蛍光材料Rhodamine Bを、チタニア層を備えるガラスフレークに日本板硝子社製の「メタシャインRCFSX-2015PS」を使用した以外は同様にして、塗装膜を成形し、評価した。

【0069】（比較例3）実施例4において、チタニア層を備えたガラスフレークの代わりに、銀で被覆したガラスフレーク（日本板硝子社製 メタシャインRCFSX-2015PS）を用いた。それ以外は同様にして、塗装膜を成形し、評価した。

【0070】

【表1】

項目	官能評価結果
実施例1	個々の光輝性顔料からリン光または蛍光が出ており、光輝性顔料の光輝感は明らかに向上している。
実施例2	また、リン光または蛍光は、クリアな色でキラキラ感が高い。
実施例3	個々の光輝性顔料から螢光が出ており、その輪郭をハッキリと確認できる。ただし、実施例1～3に比べ、光輝感がやや低い。
比較例1	塗装膜全体から螢光が出ており、光輝感がやや不足し、全体的に焦点のぼれた印象を受ける。
比較例2	個々の光輝性顔料が黄色みを帯びており、実施例4と比べて光輝感が低い。
比較例3	

【0071】

【発明の効果】この発明は、以上のように構成されることから、つきのような効果を奏する。

【0072】光輝性顔料が螢光層およびチタニア層を備えることにより、個々の光輝性顔料の光輝感が増し、さらにリン光または螢光の色がよりクリアになる。また、

螢光層がチタニア層で被覆された構造であれば、光輝性顔料の耐候性が向上する。

【0073】このようなクリアな色の光輝感を呈する光輝性顔料を利用すれば、塗料、樹脂組成物およびインキ組成物などの各種用途における製品について、その意匠性を高めることができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.7	識別記号	F I	マーコード(参考)
C 0 9 C	1/28 1/40 3/06 3/08	C 0 9 C 1/28 1/40 3/06 3/08	4 J 0 3 9 4 L 0 5 5
C 0 9 D	5/29 11/00 201/00	C 0 9 D 5/29 11/00 201/00	
D 2 1 H	19/66	D 2 1 H 19/66	

(10) 03-165924 (P2003-F_24

Fターム(参考) 4C083 AB171 AB211 AB221 AB241
BB26 CC01
4F100 AA17B AA17H AA19B AA19H
AA21B AA21H AK25B BA02
BA10A BA10B CA13B CA13H
CC00B DE00B DE00H DG10A
GB08 JL09 JN13B JN13H
4J002 BA011 BB031 BB121 BD121
BG001 CC031 CC161 CD001
CF031 DE096 DE106 DE116
DE136 DE146 DG026 DJ006
DJ016 FB076 FD096 GH00
GH01
4J037 AA18 AA24 AA25 CA09 CA14
CB28 EE04 FF02
4J038 CB001 CD091 CG001 DA061
DB001 DD001 DG001 EA011
KA08 KA15 NA19
4J039 AB02 AB08 AD03 AD06 AD08
AD09 AD10 AD14 AE04 AE06
AE08 BA13 BA14 BE01 EA14
EA27 EA28
4L055 AG04 AG17 AG18 AG19 AG94
AG98 AH02 AH50 AJ04 EA15
FA30 GA19